

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-109190

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/09

G03G 15/08

(21)Application number : 11-286783

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1999

(72)Inventor : MIZUTANI NORIYUKI

FUKUDA HIROYUKI

SUZUKI CHIAKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER, ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER AND METHOD OF FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic toner, an electrophotographic developer and a method of forming an image so that an image of excellent picture quality can be formed, the toner has excellent thermal storage property, enough offset resistance during fixing and excellent low temperature fixing property, and form the viewpoints of storage and transfer of a printed material, an image with good stability for a long term against heat or load can be formed.

SOLUTION: The electrophotographic toner contains a binder resin, a coloring agent and a resin with high melt viscosity having 300 to 3000 weight average mol.wt. and 103 to 106 (Pa.s) melt viscosity η at 140° C. The average of the shape factor expressed by formula (1): $SF1 = ML^2 \times 100 \pi / 4A$ ranges $105 \leq SF1 \leq 140$. In the formula, ML is the maximum length of the diameter of electrophotographic toner particles, A is the projected area of the particle of the electrophotographic toner. The electrophotographic developer contains the above toner and is used for the method of forming an image.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許公開番号
特開2001-109190
(P2001-109190A)

(43)公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(5)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	チート [*] (参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08
	9/08		3 2 1
	9/09		2 H 0 0 5
	15/08		2 H 0 7 7
			3 6 1
			5 0 7 L
			5 0 7
			15/08

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(2)出願番号	特願平11-286783	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社
(22)出願日	平成11年10月7日 (1999.10.7)	(72)発明者	水谷 則之 東京都港区赤坂二丁目17番22号 神奈川県南足柄市竹松1800番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	福田 裕之 神奈川県南足柄市竹松1800番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74)代理人	100078049 弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー、電子写真用現像剤、および、画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 優れた画質の画像を形成することが可能で、熱安定性に優れ、定着時には十分なオフセット性を示し、低定着性に優れるとともに、印字物の保管および輸送の観点からみて、熱・荷重に対し、長期にわたって安定性の良好な画像を形成することが可能な電子写真用トナーおよび電子写真用現像剤、並びに、それを用いた画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 結着樹脂と、着色剤と、重量平均分子重300〜3000であり、かつ、140℃における溶融粘度 η が $10^3 \sim 10^6$ (Pa・s)である高溶融粘度樹脂と、含有してなり、下記式(1)で示される形状係数SF1の平均値が $1.05 \leq SF1 \leq 1.40$ の範囲内であることを特徴とする電子写真用トナーおよび電子写真用現像剤、並びに、それを用いた画像形成方法である。

$$SF1 = ML^2 \times 100\pi / 4A \cdots (1)$$

(MLは電子写真用トナーの粒子の径の最大値、Aは電子写真用トナーの粒子の投影面積)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と、着色剤と、重量平均分子重300〜3000であり、かつ、140℃における溶融粘度 η が $10^3 \sim 10^6$ (Pa・s)である高溶融粘度樹脂と、含有してなり、下記式(1)で示される形状係数SF1の平均値が $1.05 \leq SF1 \leq 1.40$ の範囲内であることを特徴とする電子写真用トナー。

$$SF1 = ML^2 \times 100\pi / 4A \cdots (1)$$

(上記式中、MLは電子写真用トナーの粒子の径の最大値を表し、Aは電子写真用トナーの粒子の投影面積を表す。)

【請求項2】 少なくともトナーおよびキャリアからなる電子写真用現像剤において、前記トナーが請求項1に記載の電子写真用トナーを含有することを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項3】 潜像担持体上に静電潜像を形成する工程と、該静電潜像を現像担持体上に担持されたトナーを含む現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する工程と、該潜像担持体上に形成されたトナー像を転写体上に転写する工程と、該転写体上に転写されたトナー像を加厚固定する工程と、を有する画像形成方法において、前記トナーが請求項1に記載の電子写真用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法に好適な電子写真用トナー、静電潜像の現像剤のために使用する電子写真用現像剤およびそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法では、感光体 (潜像担持体) に形成された静電荷像を結着樹脂、着色剤を含むトナーで現像し、得られたトナー像を転写紙上に転写し、加熱ロールで定着し画像を得る。このような電子写真法等を使用する乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、かかるトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別することができる。

【0003】 電子写真の市場は1980年代の後半から装置の小型化、高機能の要求が強くなり、特にフルカラーの画質に関しては高解像度、結着樹脂に近い高画質品位が望まれていた。そのような高画質を達成する手段としてデジタル化処理が不可欠であり、このような画質に関するデジタル化の効能として、複雑な画像処理が高速で行える事が挙げられている。デジタル化処理では、文字と写真画像を分離して制御することが可能となり、それぞれの画像の再現性がアナログ技術に比べ大きく改善されている。特に写真画像に関しては階調補正と色補正が可能になった点でメリットが大きくなり、階調特性、精細度、鮮鋭度、色再現、粒状性の面でアナログに比べ有利であ

る。

【0004】 近年、このような技術の進歩から乾印刷、特にDTP (デスクトップパブリッシング) に電子写真が採用されつつある。この場合の特長はオンデマンドで印刷処理できることにある。しかし、これを現像剤の観点からみてみると、画像出力としては光學系で作成された潜像を忠実に作像する必要がある、トナーとしては基本的特性の改善が更に重要となっている。

【0005】 従来、電子写真用トナー (以下、単に「トナー」という場合がある。) には熱可塑性樹脂が用いられており、低エネルギー定着と粉体ブロッキング性の両立を図る必要がある。特公平2-37586号、特開平1-225967号、特開平2-235069号各公報に記載の如く、トナーに用いられる樹脂のレオロジー、およびガラス転移点 (以下、「Tg」という) の最適化制御が行われている。これらのなかでも、先に述べた乾印刷に適用しうる電子写真トナーの場合、高速での定着を可能とするため、より低いTgを持つ樹脂が用いられているのが一般的である。

【0006】 しかし、これら技術により製造されたトナーを用いた画像は、Tg近傍あるいはそれ以上の熱が加わった場合、画像部分の樹脂成分が溶融して、重なられた上面に位置する印字物の裏面、あるいは、他の印字物に付着し、画像の欠損が起こるという問題があり、更に、乾印刷では両面印刷が行われることが多いため、画像部分同士が接触した状態におかれ、片面印刷の場合よりもさらに画像欠損が生じやすくなる。

【0007】 このようにDTPなどを目的とした乾印刷用途を考慮した場合には、印字物が両面印刷され、製本された形態をとることが多く、長期保管あるいは輸送時における印字品質の安定性が非常に重要なものとなっている。

【0008】 定着時のオフセット改良を目的とした特開平4-186368号公報には、熱硬化性樹脂をトナーに外部添加し、ポリエステル結着樹脂と硬化反応を発生させ、定着時のオフセットと低定着性、OH₂透過性の両立を狙った技術が報告されている。この技術においては、定着時にポリエステル樹脂が溶解し、溶解したポリエステルがエポキシ樹脂やメラミン樹脂等の微粒子と架橋反応を起こし、トナー層の内部凝集力が増大して定着時のオフセットを防止することができているものであり、確かに、樹脂の一部分が架橋してトナー内部凝集力が増加するため、オフセットは防止できるものの、印字物の長期保管、印字物の輸送時の安定性の観点で充分な印字品質を得ることはできなかった。また、外添された熱硬化性樹脂微粒子がトナーの結着樹脂と反応することなく、熱硬化性樹脂微粒子で独自に架橋し、印字画像のバイルハイト (画像厚さ) を部分的に増加させ、凹凸のある画像を形成してしまう欠点を有しており、さらに、印

(2)

(3)

字物の長期保管により、架橋した熱硬化性樹脂微粒子が画像表面から脱離し、画像欠損を引き起こす等の問題点も有しており、転写印刷用途に好適とはいえない。

【0009】特開平2-101477号公報には、トナー表面をポリウレタン樹脂で硬化させ、内部に結着樹脂と共に結着付与性樹脂を含有させることで、耐オフセット性と低温度接着性の両立を図る技術が報告されている。この技術においては、トナー表面が硬化されるため、表面に凹凸のある画像が形成される欠点を有しており、印字物の長期保管・輸送上の画像安定性は依然として満足いくものではないという問題がある。

【0010】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来の技術の欠陥に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明は、優れた画像の画像を形成することが可能で、熱保管性に優れ、定着時には十分な耐オフセット性を示し、低温度接着性に優れるとともに、印字物の保管および輸送の観点からみて、熱・荷重に対して、長期にわたって安定性の良好な画像を形成することが可能な電子写真用トナーおよび電子写真用現像剤、並びに、該電子写真用現像剤を用いて安定に画像を形成し得る画像形成方法を提供することを目的とする。

【0011】
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、以下の発明により上記目的を達成することを見いだした。すなわち、本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂と、着色剤、重量平均分子量3000〜30000であり、かつ、140℃における溶解粘度 η が $1.03 \sim 1.06$ (Pa・s)である高溶解粘度樹脂と、を含有してなり、下記式(1)で示される形状係数SF1の平均値が $1.05 \leq SF1 \leq 1.4$ の範囲内であることを特徴とする。

$$SF1 = ML^2 \times 100 \pi / 4A \cdots (1)$$

(上記式中、MLは電子写真用トナーの粒子の径の最大長を、Aは電子写真用トナーの粒子の投影面積を表す。)

【0012】また、本発明の電子写真用現像剤は、少なくともトナーおよびキャリアからなる電子写真用現像剤において、前記トナーが上記本発明の電子写真用トナーを含有することを特徴とする。

【0013】本発明の電子写真用トナーに用いられる高溶解粘度樹脂は、分子量の対比において溶解粘度 η が比較的大きい、分子重量百〜数千の無定形オリゴマーであり、好ましくは明確な鋭熱ピークのない、すなわち、Tgが存在しないか、または、室温以上のガラス転移点(Tg)を有する樹脂である。かかる高溶解粘度樹脂は低分子量であるため、mobility(変形のしやすさ)に優れ、加熱定着時には高分子量で且つ溶解粘度の低い結着樹脂の間に浸透しやすく、得られた画像は高溶解粘度樹脂が結着樹脂間、書き換えればトナー粒子同士

4

を接合/結合するような構造をとることになる。このような構造をとることにより、画像全体の凝集力が増加すると同時に、見かけ上の画像の溶解粘度を増加させることになる。

【0014】また、同時に、高溶解粘度樹脂はその粘性から転写体には殆ど浸透せず、画像深さ(転写体における浸透方向への画像の深さ)方向の分布をみれば相対的な高溶解粘度樹脂の存在比率は画像表面ほど高くなり、部分的には高溶解粘度樹脂が表面に存在することになる。このため、見かけ上の溶解粘度は転写体表面に近しいほど高く、画像表面を高溶解粘度樹脂で被覆したのと同等の効果が得られる。かかる効果とは、具体的に、表面の付着力よりも画像内部の凝集力が増加することであり、高温条件下で保存しても、画像表面が、対向面、すなわち、他の画像の表面或いは転写体としての紙等、との間の付着力よりも画像内部の凝集力が勝るため、結果として画像欠陥を防止することができるものと考えられる。

【0015】また、高溶解粘度樹脂は軟化点が高く(好ましくは、100〜150℃であり)、定着後および保管時には、トナーおよびトナー画像が粘着性を示すことなく安定な状態を維持する。従って、高溶解粘度樹脂を用いることにより、トナー画像の凝集力が増大し、また、トナー画像自体が転写体に対して強く固に接合・結合することになり、比較的高温の熱保管温度下で印字物を保管した場合であっても、画像部分の欠損を防止することができる。

【0016】理論的には、トナーの粒子同士あるいはトナーと転写体間の接着力は分子量に比例し、結着樹脂と比較して分子量の小さな樹脂を添加すると系の平均分子量を下げることになり、接着力の点で不利と考えられる。しかし、通常ポリマーは高分子量のため、系のmobilityが悪く、加熱定着時のトナーの粒子同士あるいはトナーと転写体間の有効接合面積はさほど大きくとれず、定着時の加圧により若干は改善できるものの、高速での定着では十分とは言えない。そこで本発明の如く、低分子量の無定形オリゴマー(高溶解粘度樹脂)を添加することにより、平均分子量は多少下がるが、変形のしやすさが改良されて接合面積の増大を図ることができ、見かけの接着力を大きくすることができると考えられる。

【0017】前述のようにこの高溶解粘度樹脂は定着時にトナー画像の凝集力を増大させ、また、画像の保管時には、高溶解粘度樹脂が固形状態にあり、トナー粒子間を結合し、固定化した状態を保つことができる。

【0018】本発明に用いている高溶解粘度樹脂は、通常結着樹脂よりも分子量が小さく、非常に割れやすいため、通常トナーの製造で用いられている超微粉砕法により得られたトナーの形状はごつついた形で角張ったものになりやすい。そのため、潜像担持体上に現像され

(4)

5

たトナーは形状の丸いトナーに比較し、潜像担持体との接触面積が大きくなり、潜像担持体との付着力が大きくなっている。また、トナー同士の接触面積も大きくなるため、潜像担持体上のトナーの凝集力が大きくなっていて、潜像担持体上に現像されたトナーを転写体上に転写するためにはトナーが一定以上の力を受ける必要がある。転写の際にはトナーが受ける力は、転写電流とトナー電荷にそれぞれ比例するが、このとき、潜像担持体との付着力やトナー間凝集力は転写を妨げる方向に働く。そのため、角張ったトナーはトナー間凝集力により転写不良を招きやすく、十分な画質を得られない場合があった。

【0019】そのため、本発明では高画質達成のために、トナー形状係数SF1が $1.05 \leq SF1 \leq 1.40$ の範囲に制御されている。形状係数SF1をこの範囲内に制御することにより、トナー間凝集力を抑えることができ、これにより転写性の低下を防止し、常に良好な画質を得ることができるようになる。

【0020】さらに、本発明の画像形成方法は、潜像担持体上に静電潜像を形成する工程と、該静電潜像を現像担持体上に担持されたトナーを含む現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する工程と、該潜像担持体上に形成されたトナー像を転写体上に転写する工程と、該転写体上に転写されたトナー像を加熱定着する工程と、を有する画像形成方法において、前記トナーが上記本発明の電子写真用トナーであることを特徴とする

【0021】本発明の画像形成方法によれば、前記トナー或いはそれを用いた電子写真用現像剤(以下、単に「現像剤」という場合がある。)現像剤を用いることで、印字画像のバイナルバットが大きくなることのない一方、画像表面は比較的高強度なものとなり、熱に対して安定な画像品質の表現が可能となる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の電子写真用トナー(以下、トナーという。)は、少なくとも着色剤と、結着樹脂と、特定の物性を有する樹脂とを含有するものであり、トナー全体の特性を改良する特定の物性を有する樹脂を本発明においては「高溶解粘度樹脂」と称する。

【0023】前記高溶解粘度樹脂は、重量平均分子量が3000〜30000であり、且つ、140℃における溶解粘度 η が $1.03 \sim 1.06$ (Pa・s)である。すなわち、分子量が比較的小さいにも係わらず溶解粘度 η が大きいことを特徴とする。

【0024】前記高溶解粘度樹脂の溶解粘度 η は、フロー・スター(シマズ社製：CFT-500C)、予熱：300秒、圧力：0.980665MPa、ダイサイズ1mm ϕ ×1mm、昇温速度：3.0℃/minにて当該温度(ここでは140℃)で測定した値(Pa・s)である。本発明においては、140℃における溶解

6

粘度 η が $1.03 \sim 1.06$ (Pa・s)であることを要し、 $1.035 \sim 1.045$ (Pa・s)であることが、結着樹脂との相溶性および結着樹脂中での分散性の観点から好ましい。この溶解粘度 η が 1.03 (Pa・s)未満である、と、転写体に浸透しやすくなり、さらに前記表面性状の改良が不十分となる。また、 1.06 (Pa・s)を超えると結着樹脂中での分散性が悪化し、いずれも好ましくない。

【0025】前記高溶解粘度樹脂の重量平均分子量は、3000〜30000であり、5000〜25000であることが結着樹脂との相溶性及び結着樹脂中での分散性の観点から好ましい。重量平均分子量が、300未満であると常温下、固体を維持することが困難となり、3000を超えると系のmobilityが悪化し、いずれも好ましくない。

【0026】本発明のトナー中に含有される高溶解粘度樹脂の割合は、結着樹脂100重量部に対して5〜50重量部の範囲が好ましく、より好ましくは10〜30重量部の範囲である。前記添加量が5重量部未満であると本発明の効果が不十分となり、50重量部を超えるとトナー粒子間の接着力が低下するため、いずれも好ましくない。

【0027】前記高溶解粘度樹脂の軟化点(Tm)は、100℃〜150℃の範囲に存在することが、定着後及び保管時のトナー及びトナー画像の安定性の観点から好ましい。即ち、樹脂の軟化点が保存、或いは輸送中の環境温度より十分に高い場合には、トナー及びトナー画像表面が粘着性を示すことなく安定な状態を維持するためである。

【0028】前記高溶解粘度樹脂の軟化点は、フロー・スター(シマズ社製：CFT-500C)、予熱：300秒、圧力：0.980665MPa、ダイサイズ1mm ϕ ×1mm、昇温速度：3.0℃/minの条件下における溶解開始温度と溶解終了温度との中間温度を指す。

【0029】前記高溶解粘度樹脂の他の好ましい態様としては、DSC示差走査熱量計で測定した場合、明確な吸熱ピークを有しない、即ち、明確なTgが存在しないか、あるいは高いTgを有することが挙げられる。明確なTgが存在しないか、あるいは高いTgを有することにより、通常の保管条件下では高溶解粘度樹脂は固体状態に存在することになる。この状態では定着の工程により結着樹脂と混ざり合った状態にも影響を与え、具体的には、混ざれた結着樹脂の凝集力を増加させるだけでなく、見掛けのTgを飛躍的に高め、その結果、画像保管時の画像安定性をより向上させることができるためである。

【0030】前記高溶解粘度樹脂としては、前記物性を満たすものであれば特に制限はないが、低分子量で且つ、高溶解粘度を達成しうるものとして、粘・接着性を

(5) 7 有するものが好適に使用できる。具体的には、ノブラック樹脂、変性ノブラック樹脂、脂肪族炭化水素と炭素原子数9以上の芳香族炭化水素との共重合石油樹脂、変性ロジン、エステル化樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、変性キシレン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、クマロインデン樹脂、スチレン系樹脂、芳香族系石油樹脂などのC9系石油樹脂からなる群より選択される1種以上が挙げられ、これらは接着樹脂との相溶性の観点から望ましく用いられる。

【0031】前記ノボラック樹脂及び変性ノボラック樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、アルキルベンゼン変性ノボラック樹脂、カンシュー変性ノボラック樹脂、テルペン変性ノボラック樹脂等を例示することができる。

【0032】前記脂肪族炭化水素-炭素原子数9以上の芳香族炭化水素共重合石油樹脂とは、石油類のスチーマークラッキングによりエチレン、プロピレンなどを製造するエチレンプラントから副生する分解油部分に含まれるジオレフィンおよびオレフィンを原料として合成されたものであり、イソブレン、ビピリレン、2-メチルブテン-2、2-メチルブテン-1から選ばれた少なくとも1種以上、脂肪族炭化水素モノマーと、ビニルモノマー、 α -メチルスチレン、インデン、イソプロピルトルエンから選ばれた少なくとも1種以上の芳香族炭化水素モノマーを共重合させたものが望ましい。

【0033】前記要性ロジン及びこれらのエステル化合物としては、水酸化ロジン、過水酸化ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、水添ロジングリセリルエステル、重合ロジペンタエステルとしては、 α -テルキルフェノール、前記フェノール系樹脂としては、 p -アールキルフェノール、 p -アールフェノール、 p -tert-ブチルフェノールの他、テルペンフェノール系樹脂等が挙げられる。

【0034】前記変性キシレン系樹脂としては、ロジン変性キシレン系樹脂及びアルキルフェノール変性キシレン系樹脂が、ポリテラペン系樹脂としては、 α -ピネン、 β -ピネン、カンフェン、ジベンチル等が、脂肪族系炭化水素樹脂としては、炭素原子数4～9の直鎖或いは分岐鎖炭化水素を有する脂肪族系炭化水素樹脂が、スチレン系樹脂としては、スチレン-イソブチレン共重合体、スチレン-タジエン共重合体、スチレン-イソブチレンブロック共重

【0035】前記C9系石油樹脂とは、石油精製などの工程で得られるC9部分をモノマーとして、主としてカチオン重合を行い精製した樹脂である。ここで用いられるC9部分モノマーとは、アルキルスチレン、 α -及び β -メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、ナフタリン等を例示することができる。得られる樹脂として、三井石油化学(株)製プロトロン(商品名)、日本合成樹脂(株)製ネオポリマー(商品名)等が市販品として入手可能である。これらのうち、結着樹脂との相溶性を考慮して、

性が良好で、画像全体の構造により強固な構造となることとから、ノボラック樹脂、変性ノボラック樹脂、脂肪族炭化水素と炭素原子数9以上の芳香族炭化水素との共重合石油樹脂が望ましい。

【0036】前記溶融粘度樹脂の添加量は、結着樹脂100重量部に対して、5〜50重量部の範囲が好ましく、より好ましくは、10〜30重量部の範囲である。添加量が、5重量部未満であると結着効果が不十分となり易く、50重量部を超えるとトナー粒子間の接着性が低下し易くなり、いずれも好ましくない。

[0037] 次に、本発明の電子写真用トナーに用いられる他の成分について説明する。前記結着樹脂としては、電子写真用トナーに用いる公知のものを任意に選択することができず。具体的には、例えば、スチレン、クロロステレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブテン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチルスチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニリゾンプロペニルケトン等のビニルケトン類、それら単独重合体あるいは共重合体を示すことができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アークアルキル共重合体、スチレン-メタク릴共重合体、アークアルキル共重合体、スチレン-スチレン-メタク릴共重合体、スチレン-ブチレン共重合体、ポリエチレン等と挙げることができる。さらに、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィニック等が挙げられる。これらは相溶性等の観点から、スチレン-アークアルキル共重合体、ポリエステルの樹脂等が好ましく、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

（５）硬化剤

【0038】これらの結着樹脂は、前記高溶融粘度樹脂と異なり、140℃における溶融粘度 η が 10^3 (Pa \cdot s)未満であり、通常は10~500 (Pa \cdot s)程度のものが好ましく用いられる。

【0039】本発明においては、前記高溶融粘度樹脂が、画像の安定性に寄与し、結着樹脂が主に定着性に寄与するた、結着樹脂として低Tgの、具体的には、例えば、Tgが55〜70℃程度の、樹脂を使用することが可能である。従って、耐オフセット性、トナーのブロッキング性を良好に維持しながら、長期にわたる画像保管性の改善を達成することができ、

【0'40】また、本発明のトナーにおいて必須成分として含有される着色剤は、トナーの着色剤として公知のものを使用することができ、具体的には、例えば、マグネサイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デユボイルレッド、キノリールイエロー、メチレンブルー、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ラングムアック、ローズベンガル、C. I. ビグメント・レッド4、8、1、C. I. ビグメント・レッド122、C. I. ビグメント・レッド57、1、C. I. ビグメント・イエロー97、C. I. ビグメント・イエロー17、C. I. ビグメント・ブルー15、1、C. I. ビグメント・ブルー15、3等を代表的なものとして例示することができ。

【0041】本発明のトナーにおける上記着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1～8重量%の範囲にあることが好ましく、1～5重量%の範囲により好ましい。着色剤の含有量が1重量%よりも少なくなると着色力が弱くなり、8重量%よりも多くなるとトナーの透明性が悪化する。

【0042】また、本発明のトナーには、必要に応じて、帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯化合物、サリチル種の金属錯化合物、極性基を含有したレジスタタイプの帯電制御剤を用いることができる。

【0043】さらにまた、本発明のトナーには、低分子重量ポリプロピレン、低分子重量ポリエチレン等のワックス類をオプセット防止剤として添加してもよい。本発明のトナーは、磁性材料を内包する磁性トナーおよび磁性材料を含有しない非磁性トナーの双方として用いることが可能である。前記磁性材料としては、公知のもの、例えば、鉄、コバライト、ニッケル等の金属およびこれ等の合金、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、コバルト添加酸化鉄等の金属酸化物、 MnZn フェライト、 NiZn フェライト等の各種フェライト、マグネタイト、ヘマタイト等が挙げられる。

【0044】本発明のトナーの粒子は、下記式(1)で定義される形状係数SF1の平均値が $1.05 \leq SF1 \leq 1.40$ の範囲であることが必要である。

$SF1 = ML^2 \times 100 \pi / 4A \dots (1)$
 (上記式中、MLは電子写真用トナーの粒子の径の最大値、Sは電子写真用トナーの粒子の投影面積を表す、Fは電子写真用トナーの粒子の投影面積を表す。)

【0045】上記形状係数SFL1は、トナーの形状などの形態を表現する係数として使用され、光学顕微鏡等が与えた画像から、トナーの粒子の面積、長さ、形状等を高精度に定量解析する事が出来る、画像解析という統計的手法に基づくものであり、例えばイメージアナライザー-NIRECO社製Image Analyzer

UZEX III等により測定可能である。なお、本説明においては形状係数SF1の平均値としては、測定対象となるトナーの粒子200個について、画像解析して得た形状係数SF1の値を平均したものをを用いた。

【0046】上記式(1)から明かなように、形状係数SF1は、トナー粒子の径の最大長を2乗した値を当該トナー粒子の面積で割った値に $\pi/4$ を掛け、更に100倍して得られる数値であり、トナー粒子の形状が球に近いほど100に近い値となり、逆に細長い、大きな値となる。すなわち、トナーの最大径と最小径との差、つまり、形状係数SF1は、歪みを表す指標となる。完全球形であれば、SF1=100である。

【0047】トナーの形状係数SF1の平均値が1.05未満の場合、トナー粒子は球形に近づきすぎ、表面積が減少するため、キャリアやスリブ/ブレードなどの帯電電圧と部材との摩擦帯電が不十分となり、現像に必要な電荷量が得られなくなったり、トナーの原因となり、トナーに形状係数SF1の平均値が1.40を超えると、トナー間接触力が大きくなるため、転写時に転写不良を起してしまいます。

【0048】トナーの形状を上記に示す形状係数SF1の範囲になるように制御する方法としては、加熱処理やトナー粒子を流動エアにより浮遊させた状態で熱風による乾燥により加熱する流動床法、V型ブレンダやへんじ生ラムキヤなどにより物理的な力を加えながら攪拌することなどの方法と挙げられる。また、粉砕／分級工程において、機械式粉砕機や遠心力による分級機を利用することによって、トナーの形状を制御することができる。特に、遠心力を利用して分級機において、複数回に分けて分級を行うことによって、加熱処理や熱風処理などで発生しやすいトナー粒子の凝集／合一を防ぎつつトナー形状の制御が行える。

【0049】以上のようにして得られた本発明のトナーの体積平均粒子径としては、4～20 μ m程度の範囲が好ましい、6～12 μ m程度の範囲がより好ましい。体積平均粒子径が4 μ mより小さくなるとカブリが生じやすく、20 μ mよりも大きくなると解像度の低下などを招き、どちらも画質の低下につながる。

【0050】また、本発明のトナーには、必要に応じて種々の添加剤を外添剤として添加してもよい。これらの添加剤としては、シリカ、チタニアのような無機酸化物質、流動化剤やポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリブチルビニルエーデン微粒子等のクリーニング助剤もしくは転写助剤等が挙げられる。トナーへの添加剤の混合は例えばV型ブレンダーやヘンシェルミキサー等によって行うことができる。

【0051】次に、本発明の電子写真用現像剤について述べる。本発明の電子写真用現像剤は、一成分系現像剤、及び二成分系現像剤があり、一成分系の場合は、前記本発明の電子写真用トナーをそのまま用いるものである。

(7)

11

り、二成分系の場合は、前記本発明の電子写真用トナーとキャリアとからなるものである。

【0052】二成分現像剤としてキャリアを用いる際には、キャリアの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネサイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが磁気ブラン法を用いる体積固有抵抗を調整するためには磁性材料であることが好ましい。

【0053】前記キャリアの芯材の平均粒子径は、一般的には10～500 μm であり、好ましくは30～100 μm である。前記キャリアは、樹脂被覆層を有するものが好適である。前記キャリアが樹脂被覆層を有する場合は、帯電を付与する観点から好適である。

【0054】前記樹脂被覆層を形成する樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピクリル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバマール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂又はその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0055】前記キャリアの芯材表面に樹脂被覆層を形成する方法としては、キャリア芯材を溶剤を含む被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液中をキャリア芯材表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶剤を噴霧する流動床法、ニードコーター中でキャリア芯材と被覆層形成溶剤を混合し、溶剤を除去するニードコーター法が挙げられる。

【0056】上記本発明の電子写真用現像剤は、現像剤担持体上の現像剤層を用いて、潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成方法に使用することができる。本発明の画像形成方法は、潜像担持体上に静電潜像を形成する工程、静電潜像を現像剤担持体上に保持させたトナーを含む現像剤を用いて現像し、トナー像を形成する工程、該潜像担持体上に形成されたトナー像を転写体上に転写する工程、該転写体上に転写されたトナー像を加熱定着する工程、を含む画像形成方法であって、前記トナーとして、前記本発明の電子写真用トナーを用いることを特徴としている。

【0057】前記潜像担持体としては、電子写真感光体、誘電絶縁体等が使用され、公知の方法により静電潜像が形成される。また、前記静電潜像の形成方法としては、特に制限はなく、例えば、コロナ帯電器やバイアスローラーによる接触によって一極帯電し、次いで像露光す

12

ることにより行う等の公知の方法が挙げられる。

【0058】前記現像剤担持体としては、例えば、回転可能な非磁性スリーブ内に、マグネチックロールが固定設置されたものが使用され、該現像剤担持体は、潜像担持体に対向するように配置されることが好適である。

【0059】前記潜像担持体上に形成されたトナー像を転写体上に転写する工程は、公知の工程で行えばよい。前記転写体上に転写されたトナー像を加熱定着する工程は、加熱ロールを用いて行われることが好適である。

【0060】前記加熱ロールとしては、フッ素系樹脂をコーティングした加熱ロール、あるいはシリコン系樹脂をコーティングした加熱ロールを用いることができる。この加熱ロールには、被覆層に熱伝導性の高いフィラーを含有したものをを用いることができる。

【0061】定着の条件としては、加熱ロールの表面温度が150℃以上であることが好ましい。この条件での定着により、結着樹脂と高溶融粘度樹脂とが十分に溶融し、高溶融粘度樹脂が効果を十分に発揮し、目的とする、表面に高溶融粘度の硬質な樹脂層が形成され、画像の安定性がより強固となる。

【0062】本発明の画像形成方法に用いられるH/Rコア材としてはFe、Al、Cu等を用いることができる。本発明の画像形成方法は、前記転写体の両面に加熱定着されたトナー像を形成してもよいし、前記転写体の片面のみでもよい。

【0063】本発明の画像形成方法は、前述の如く、形成した画像の安定性に優れ、画像同士が接触した状態で、加圧或いは高温に晒された場合でも、画像欠陥を生じないため、画面自動印字機能と印字後のフィニッシャーとしてステープラー機能又は製本機能を有する、或いは、該機能を搭載可能な軽印刷電子写真用画像形成装置を用いた画像形成にも好適に使用しうる。

【0064】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお以下の説明において、特に断りのない限り、「部」はすべて「重量部」を意味する。また、トナー製造に用いた結着樹脂、高溶融粘度樹脂については、以下の条件で測定した物性値を記載した。

【0065】1. 樹脂の溶融粘度 η
フローデスター (シマダ社: CFT-500C)、予熱: 300秒、圧力: 0.980665MPa、ダイサイズ1mm ϕ ×1mm、昇昇速度: 3.0℃/min.にて140℃にて算出した(Pa \cdot s)。

【0066】2. トナーの粒子の体積平均粒径
トナーの粒子の体積平均粒径は、コールターカウンタース製の粒度測定器TA-II、アパーチャー径100 μm で測定したものである。

【0067】3. 形状係数SF1の平均値
スライダガラス上にシリコンオイルを用い分散させたト

13

ナー200個を、光学顕微鏡 (倍率500倍) にてそれぞれ観察し、得られた画像を、NIRESCO社製Image Analyzer LUZEX IIIを用いて解析し、形状係数SF1を既述の式(1)により算出し、これを平均したものを形状係数SF1の平均値 (以下、「平均形状係数SF1」という。)とした。

【0068】(実施例1)
トナー粒子Aの製造—
・結着樹脂 (ビスフェノールAのエチレンオキサライド付加物とテラフタル酸を主成分とするビスフェノールタイプポリエステル樹脂: 重量平均分子量: 1.1 \times 10⁴、数平均分子量: 3.9 \times 10³、 η (140℃) = 90Pa \cdot s、Tg: 69℃): 100部
・高溶融粘度樹脂 (アビエチン酸変性ノボラック樹脂: 重量平均分子量: 1100、Tm=135℃、 η (140℃) = 6000Pa \cdot s): 20部
・カーボンブラック (BPL; キャボット社製): 5部
・帯電制御剤 (ポントロンE84; オリエント化学社製): 2部
・低分子量ポリプロピレン (ビスコース660P; 三洋化成工業社製): 5部

【0069】上記成分をバンパリーミキサーにより溶解・混練し、冷却後、機械式粉砕機により微粉砕を行い、更に遠心式分級機にて3回分級することで、体積平均粒径6 μm 、平均形状係数SF1=135のトナー粒子Aを得た。

【0070】トナーの製造—
外添剤として、アルキルシランで疎水化されたTiO₂粒子を、上記トナー粒子A100部にに対し1.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合して、実施例1のトナーを製造した。

【0071】(実施例2)
トナー粒子Bの製造—
・結着樹脂 (ビスフェノールAのエチレンオキサライド付加物とテラフタル酸を主成分とするビスフェノールタイプポリエステル樹脂: 重量平均分子量: 1.1 \times 10⁴、数平均分子量: 3.9 \times 10³、 η (140℃) = 90Pa \cdot s、Tg: 69℃): 100部
・高溶融粘度樹脂 (テラペン酸変性ノボラック樹脂: 重量平均分子量: 2500、Tm=165℃、 η (140℃) = 8500Pa \cdot s): 20部
・カーボンブラック (BPL; キャボット社製): 5部
・帯電制御剤 (ポントロンE84; オリエント化学社製): 2部
・低分子量ポリプロピレン (ビスコース660P; 三洋化成工業社製): 5部

【0072】上記成分をバンパリーミキサーにより溶解・混練し、冷却後、機械式粉砕機により微粉砕を行い、更

(8)

14

に遠心式分級機にて4回分級することで、体積平均粒径6 μm 、平均形状係数SF1=130のトナー粒子Bを得た。

【0073】トナーの製造—
外添剤として、アルキルシランで疎水化されたTiO₂粒子を、上記トナー粒子B100部にに対し1.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合して、実施例2のトナーを製造した。

【0074】(実施例3)
トナー粒子Cの製造—
・結着樹脂 (ビスフェノールAのエチレンオキサライド付加物とテラフタル酸を主成分とするビスフェノールタイプポリエステル樹脂: 重量平均分子量: 1.1 \times 10⁴、数平均分子量: 3.9 \times 10³、 η (140℃) = 90Pa \cdot s、Tg: 69℃): 100部
・高溶融粘度樹脂 (アビエチン酸変性ノボラック樹脂: 重量平均分子量: 1100、Tm=135℃、 η (140℃) = 6000Pa \cdot s): 20部
・カーボンブラック (BPL; キャボット社製): 5部
・帯電制御剤 (ポントロンE84; オリエント化学社製): 2部
・低分子量ポリプロピレン (ビスコース660P; 三洋化成工業社製): 5部

【0075】上記成分をバンパリーミキサーにより溶解・混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉砕を行い、風力式分級機にて分級し、さらに100℃の熱風で10分間処理することすることで、体積平均粒径6 μm 、平均形状係数SF1=115のトナー粒子Cを得た。

【0076】トナーの製造—
外添剤として、アルキルシランで疎水化されたTiO₂粒子を、上記トナー粒子C100部にに対し1.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合して、実施例3のトナーを製造した。

【0077】(実施例4)
トナー粒子Dの製造—
・結着樹脂 (ビスフェノールAのエチレンオキサライド付加物とテラフタル酸を主成分とするビスフェノールタイプポリエステル樹脂: 重量平均分子量: 1.1 \times 10⁴、数平均分子量: 3.9 \times 10³、 η (140℃) = 90Pa \cdot s、Tg: 69℃): 100部
・高溶融粘度樹脂 (テラペン酸変性ノボラック樹脂: 重量平均分子量: 2500、Tm=165℃、 η (140℃) = 8500Pa \cdot s): 20部
・カーボンブラック (BPL; キャボット社製): 5部
・帯電制御剤 (ポントロンE84; オリエント化学社製): 2部
・低分子量ポリプロピレン (ビスコース660P; 三洋化成工業社製): 5部

【0078】上記成分をバンパリーミキサーにより溶解・混練し、冷却後、機械式粉砕機により微粉砕を行い、更

(11)

19

【0099】表1より明らかのように、本発明のトナーを用いた実施例の現像剤で形成した画像は、良好な画質であり、且つ、加圧、高温条件下で画像を保存した場合でも、長期間にわたり、良好な画像を安定して保っており、画像安定性に優れることがわかる。

【0100】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、熱保管性

20

が良く、画質に優れ、また、印字物の保管および輸送の観点からみて、熱、荷重に対して長期にわたり画像を安定に維持することが可能である。さらに、本発明の電子写真用トナーを含む電子写真用現像剤、および該現像剤を用いた本発明の画像形成方法は、高温、加圧条件下でも安定性の良好な画像を形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 千秋
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA15 CA15 DA06
DA10 EA03 EA05 EA06 EA10
FA01
2H077 AD06 EA03